This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65594

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C11D	1/28	ů.			•
A 61K	7/075		8615-4C		
	7/50		9283-4C		•

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-352984	(71)出願人 000006769
		ライオン株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)12月10日	東京都墨田区本所1丁目3番7号
		(72)発明者 岡野 知道
(31)優先権主張番号	特願平4-183144	東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ
(32)優先日	平4 (1992) 6 月17日	ン株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 赤羽 康宏
特許法第30条第1項通	適用申請有り 平成4年9月25日	東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ
社団法人日本化学会务	発行の「日本油化学協会創立40周年	ン株式会社内
記念第31回油化学討論	会・研究発表会講演要旨集」に発	(72)発明者 田辺 純子
表	•	東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ
		ン株式会社内
	-	(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低濃度でも洗浄性能を有する洗浄剤組成物

(57)【要約】

【目的】 極めて低いcmc濃度、高い耐硬水性を示し、低濃度でも洗浄性能を有する組成物を提供する。

【構成】 下記一般式で表わされるα-スルホ脂肪酸誘導体を含有することを特徴とする低濃度でも洗浄性能を有する洗浄剤組成物。

【化1】

 R_1 CHCOO(C_2 H₄O)_RCOCHR₇ | 1 | 1 | 1 | SO₂M₁ | SO₂M₂

式中、 R_1 、 R_2 は長鎖脂肪族炭化水素基を示し、 M_1 、 M_2 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す。n は 1 以上の数を示し、好ましくは $1\sim35$ の数を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表わされるα-スルホ脂肪 酸誘導体を含有することを特徴とする低濃度でも洗浄性 能を有する洗浄剤組成物。

[4K.1]

$$R_1CHCOO(C_2H_4O)_0COCHR_2$$

 SO_3M_1 SO_3M_2

(式中、R1、R2は長鎖脂肪族炭化水素基、M1、M2は である。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、低濃度でも洗浄性能を 有する洗浄剤組成物に関する。更に詳しくは、特に低い 臨界ミセル濃度(cmc)と高い耐硬水性と低いクラフ ト点を有する低濃度でも洗浄性能に優れる洗浄剤組成物 に関する。

[0002]

cという) は、ミセルを形成しはじめる濃度であって、 洗浄力に影響する重要な物性であることが知られてい る。一般に洗浄力は、cmc以上で洗浄力が極めて高い ことが知られている(例えば、刈米孝夫、"界面活性剤 の性質とその応用"P57、幸書房(1980))。よ*

式中、R1、R2は長鎖脂肪族炭化水素基を示し、M1、 M₂は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す。nは1以 30 0℃、16のもので23℃と、通常の使用条件において 上の数を示し、好ましくは1~35の数を示す。

【0005】更に詳しく説明すると、前記一般式(1) におけるR1、R2は長鎖脂肪族炭化水素基を示し、炭素 数6~18のアルキル基又はアルケニル基、より好まし くは8~16のアルキル基又はアルケニル基を包含す る。このアルキル基及びアルケニル基は、直鎖状又は分 岐鎖状であることができる。R1、R2の具体例として は、例えば、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テト ラデシル基、ヘキサデシル基、ヘキサデセニル基等が挙

【0006】前記一般式(1)で表わされる化合物のc mcは、同一の対イオンで比較した場合、アルキル鎖長 の増大にともない減少する傾向にあった。具体的には、 R₁、R₂が12の化合物の25℃でのcmcは0.25 mMであるのに対し、14では0.072mM、16で は0.017mMであった。このcmcの値は、同じア ルキル鎖長を有するアルキルサルフェートや、アルキル エトキシサルフェート、α-スルホ脂肪酸メチルエステ ルと比較すると、およそ10分の1程度であり、極めて 低いものであった。アルキル鎖長が増大するとクラフト 50 【0008】 一般式(1)で表わされる α - スルホ脂肪

*って、cmcが低いことは、低い界面活性剤濃度でも洗 浄性能を発揮すると考えられることから、なるべく低い cmcを与える活性剤を各種洗浄剤組成物に配合するこ とが試みられている。cmcの低い活性剤としては、炭 素数18以上のアルキル類を有するアルキルサルフェー トや、カルシウム石鹸等も含む二類型活性剤が提案され ているが、これらのものはクラフト点が高く、水に溶け 難いという問題点があった。又、cmcが低いことによ り、例えば食器などの手作業による洗浄においては、少 水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、nは1以上の数 10 ない量で洗浄ができることになり、手に触れる活性剤の 量を少なくできる利点もある。この場合、その活性剤が 極めて低刺激であればより好ましいことである。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、極めて低い cmc濃度、高い耐硬水性を示し、低濃度でも洗浄性能 を有する組成物を提供することを課題とする。

[0004]

【化1】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課 題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のαースル 【従来の技術】界面活性剤の臨界ミセル濃度(以下cm 20 ホ脂肪酸誘導体が極めて低いcmc濃度を与えることを 見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、 下記一般式で表わされる α-スルホ脂肪酸誘導体を含有 することを特徴とする低濃度でも洗浄性能を有する洗浄 剤組成物を提供する。

(1)

点が上昇するという傾向も認められたが、14のもので は何等問題はないものであった。アルキルサルフェート やα-スルホ脂肪酸メチルエステルで、この化合物と同 程度のcmcを得ようとすると、クラフト点は80℃以 上といった極めて高い温度になってしまい、水に溶けな くなってしまう。従って、前記一般式(1)の化合物が 低いcmcと低いクラフト点を同時に合わせ持つという 特徴は特筆に値する。また、前記一般式(1)で表わさ れる化合物は耐硬水性にも優れており、カルシウム安定 性に対して、R₁、R₂が14以下では1800以上、R 40 1、R2が16でも950であった。

【0007】前記一般式(1)におけるスルホン酸基と イオン結合を形成する塩形成性陽イオン、M1、M2に は、ナトリウム、カリウム、リチウムのアルカリ金属 や、マグネシウム等のアルカリ土類金属、アンモニウム や、低級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン 等)、リジン、モノ、ジ又はトリ低級アルカノールアミ ン (モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリ エタノールアミン等)のアミンから形成された置換アン モニウム等が包含される。

酸誘導体は次の方法で製造することができる。例えば、 脂肪酸を従来公知の方法でスルホン化した後、エチレン グリコール又はポリエチレングリコールとエステル化* * し、必要により中和する方法である。 [化2]

 $C mH_{z,m} +_1 CHCOOH+HO (CH_2 CH_2 O) nH$ SO.H

(2)

C nH2 m+1 CHCOO (CH2CH2O) nCOCHCm H2m+1 SO₂Na SO₂Na

られるので、適宜手段でジエステルを分離する。本発明 の実施例においては、ODS逆相カラムクロマトグラフ ィを用いて本発明の(1)式の化合物を分離したものを 用いた。

【0009】一般式(1)のα-スルホ脂肪酸誘導体 は、洗浄剤成分として使用されるが、この場合の洗浄剤 中濃度は、洗浄剤効果が得られる濃度であればいかなる 濃度で配合してもよいが、通常は、好ましくは1~50 重量%、より好ましくは5~40重量%である。また、 本発明の洗浄剤組成物には、前記一般式(1)の化合物 20 する。 に加えて、さらに、洗浄剤成分として本目的の洗浄目的 に従って通常用いられる成分を本発明の効果を損なわな い範囲において任意に併用することもできる。例えば、 ピルダー、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビ トール等の保湿剤、メチルセルロース、ポリオキシエチ レングリコールジステアレート、エタノール等の粘度調 整剤、メチルパラベン、プチルパラベン等の防腐剤、グ リチルリチン酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎 症剤、その他、殺菌剤、パール化剤、酸化防止剤、香 料、色素、紫外線吸収剤などを必要に応じて配合するこ 30 とができる。さらに本発明の洗浄剤組成物には、他の界 面活性剤を併用することも可能である。このような界面 活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキル エーテル硫酸塩、アルキルリン酸エステル系界面活性 剤、アミノ酸系界面活性剤、スルホコハク酸系界面活性 剤、タウレート系界面活性剤、高級脂肪酸塩等のアニオ ン性界面活性剤や、アルキルサッカライド系界面活性 剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤 等の非イオン性界面活性剤が好ましく用いられる。

【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物は、特に低濃度の 使用においても洗浄性能に優れる効果を有している。本 発明組成物は、衣類用洗剤だけでなく、低刺激性である ことを利用して、人体に接する用途の洗浄剤、例えば、 ボディシャンプーなどの洗浄剤に用いた場合、その極め て低刺激性であることの利点が追加される。本発明組成 物は、硬質表面用、木質表面用、皮革表面用、皮膚用及 び毛髪用の洗浄剤組成物等を挙げることができる。この 場合、硬質表面としては、食器、自動車のボディー等の 金属表面や、プラスチック表面、ガラス表面、セラミッ 50 中に24時間室温放置した後、円偏光二色性(220 n

エステル化物はモノエステルとジエステルの混合物が得 10 クス表面等がある。木質表面としては、家具や、柱の表 面がある。皮革表面としては、ハンドバックやブーツ等 の表面がある。従って、本発明の洗浄剤組成物は、人体 と接触する用途に用いる洗浄剤、例えば、ボディシャン プー、シャンプー、染顔剤、クレンジング剤等の皮膚毛 髪用液体洗浄剤や、食器用液体洗浄剤、住居用の壁や床 用の液体洗浄剤等として好適のものである。本発明組成 物は図形状、粉体状、ペースト状又は泡体状である。

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明

【0012】実施例1

[0011]

下記表1に示す界面活性剤に対し、以下に示す耐硬水性 試験、臨界ミセル濃度、タンパク変性試験、クラフト点 測定等の試験を行った。

(1) 臨界ミセル濃度、

臨界ミセル濃度の測定はピナシアノールクロライドを用 いた吸光変化法により行った(ref:Corrin M. L., Klevens H. B., Harkins W. D., J. Chem. Phys., 14, 216 (1946))。即ち、種々の濃度の界面活性剤水溶液 を調製し、これに2×10⁻⁶ Mのピナシアノールクロラ イド水溶液を等量加えて、その紫外吸収スペクトルを測 定した。このスペクトルが、480nmに極大吸収を持 つモノマー溶液特有のパターンから、615 nmに極大 吸収を持つミセル特有のパターンに変化する境界濃度を 臨界ミセル濃度とした。

(2) 耐硬水性試験

0. 5 重量%界面活性剤水溶液40mlを100mlビ ーカーに入れ、1 重量 % 酢酸カルシウム水溶液をピーカ 一の底に貼ったタイプ文字が見えなくなるまで滴下し、 その滴下量を炭酸カルシウム濃度(ppm)に換算し、 濃度の高いものを耐硬水性に優れたものと判断した。

(3) クラフト点

臨界ミセル濃度より高い濃度の界面活性剤水溶液を調製 し、その溶解し得る温度を目視観察により測定しクラフ ト点とした。

(4) タンパク変性試験

100ppmの牛血清アルプミンをリン酸パッファー (pH7.0)下、1000ppmの界面活性剤水溶液 5

m値) を測定し、界面活性剤不含水中で同様に放置した ** [0013] 場合の値からの減少量(%)を求めた。減少量の少ない 【表1】 ものをより低刺激な界面活性剤と判定した。 **

界面活性剤	臨界ミセル浪度 (mM)		クラフト点 (℃)	タンパク変性率 (%)
A	0. 99	>1800	<0	. 1
В	0. 25	>1800	<0	2
С	0.072	>1800	. 0	. 2
D .	0.017	950	2 3	2
例E	0.73	800	1 7	2 1
例F	8. 5	250	16	2 7
例G	6. 3	200	3 0	2 1

【0014】なお、表1において符号で示した界面活性

剤A~Gの具体的内容は次の通りである。

A:モノエチレングリコール(α ースルホラウリン酸)

ジエステルN a 塩

 $B: \mathbf{E} / \mathbf{I} + \mathbf{E} / \mathbf{E} / \mathbf{E}$

酸)ジエステルNa塩

C:モノエチレングリコール (α-スルホパルミチン※

※酸)ジエステルNa塩

D:モノエチレングリコール (α-スルホステアリン

酸) ジエステルN a 塩

E: α-スルホパルミチン酸メチルエステルNa塩

F:ラウリン硫酸Na塩 G:ミリスチン酸K塩

[0015]

じ・モノエチレングリコール(はースルホハルミチン※ 【0015】	
応用例1 衣類用洗浄剤(粒状洗浄剤)	
(成分)	(重量%)
モノエチレングリコール (α-スルホパルミチン酸)	
ジエステルNa塩	20.0%
C ₁₄ αーオレフィンスルホン酸N a 塩	5.0%
フレークマルセル石鹸	5.0%
アルコールエトキシレート	5.0%
ゼオライト	20.0%
炭酸カリウム	15.0%
炭酸ナトリウム	23.5%
酵素	0.5%
水 分	6.0%
上記組成の衣類用粒状洗浄剤を製造した。この衣類用粒た。	
状洗浄剤は通常の洗浄剤の標準使用濃度の60%に相当 【0016】	
する、対浴比200ppmでも良好な洗浄性能が得られ	
応用例2(台所用洗浄剤)	
(成分)	(重量%)
モノエチレングリコール(α-スルホラウリン酸)	
ジエステルN a 塩	16.0%
ラウリン酸ジエタノールアミド	3.0%
nードデシルジメチルアミンオキシド	1.0%
エタノール	1.0%

黄色203号 微量 香料 微量 イオン交換水 バランス 上配組成の台所用洗浄剤 (pH7.0) を製造した。こ *も有効な洗浄性能が認められた。 の台所用洗浄剤は耐硬水性に優れ、使用後の手荒れを感 [0017] じさせないものであると同時に、低濃度で使用した場合* 応用例3 (ボディシャンプー) (重量%) (成分) モノエチレングリコール (α-スルホミリスチン酸) ジエステルK塩 20.0% ミリスチン酸K塩 5.0% βーカロチン 微量 香料 微量 イオン交換水 バランス 上記組成のボディシャンプー (pH6.5)を製造し ※好な洗浄性能が得られるものであった。 た。このボディシャンプーは使用後において皮膚に良好 [0018] な感触を与えるものであるうえ、低濃度で使用しても良※ 応用例4.(シャンプー) (重量%) (成分) モノエチレングリコール α-スルホパルミチン酸 14.0% ジエステルNa塩 5.0% ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン 4.0% 黄色203号 微量 香料 微量 イオン交換水 パランス 上記組成のシャンプー (pH6.0) を製造した。この ★にも良好な洗浄性能が得られた。 シャンプーは洗髪中毛髪にきしみ感がなく、乾燥後の感 [0019] 触も良好なものであった。また、低濃度で使用した場合★ 応用例5 (住居用洗浄剤) (成分) (重量%) モノエチレングリコール (α-スルホミリスチン酸) ジエステルN a 塩 5.0% 高級アルコールポリオキシエチレン 1.0% (5) 硫酸エステルNa塩 アミドプロピルペタイン 1.0% 黄色203号 微量 香料 微景 パランス・ イオン交換水 上記組成の住居用洗浄剤 (pH7.0) を製造した。こ 40 た。また、低濃度で使用した場合にも良好な洗浄性能が の住居用洗浄剤で家具や革製品の洗浄を行った場合は、 得られた。 [0020] 使用時及び使用後において皮膚に付着したときにも不快 感を与えないうえ、良好な洗浄性を与えるものであっ 応用例6 (硬表面用洗浄剤) (重量%) (成分) モノエチレングリコール (α-スルホステアリン酸) ジエステルN a 塩 7.5% 高級アルコールポリオキシエチレン (3) 硫酸エステルNa塩 2.5%

微量

英色203号

特開平6-65594

イオン交換水

上記組成の硬表面用洗浄剤(pH7.0)を製造した。 この硬表面用洗浄剤で自動車等の硬表面の洗浄を行った 場合は、使用時及び使用後において皮膚に付着したとき

10 微量

パランス

にも不快感を与えないうえ、低濃度で使用した場合も良 好な洗浄性を与えるものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 正博 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ ン株式会社内